

2/9/1  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012092017

WPI Acc No: 1998-508928/199844

XRAM Acc No: C98-153627

Oligomeric co-polyester(s) used as gelling agents - for phytosanitary,  
pharmaceutical, and cosmetic aqueous compositions

Patent Assignee: RHODIA CHIM (RHOD )

Inventor: FLEURY E; RICCA J; RICCA J M

Number of Countries: 079 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

<b>FR 2760643</b>	A1	19980918	FR 973068	A	19970314	199844 B
-------------------	----	----------	-----------	---	----------	----------

WO 9841558	A1	19980924	WO 98FR496	A	19980311	199844
------------	----	----------	------------	---	----------	--------

AU 9869221	A	19981012	AU 9869221	A	19980311	199907
------------	---	----------	------------	---	----------	--------

EP 966496	A1	19991229	EP 98914899	A	19980311	200005
-----------	----	----------	-------------	---	----------	--------

WO 98FR496	A	19980311				
------------	---	----------	--	--	--	--

Priority Applications (No Type Date): FR 973068 A 19970314

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

FR 2760643	A1	27	A61K-047/34		
------------	----	----	-------------	--	--

EP 966496	A1 F	C08G-063/688	Based on patent WO 9841558		
-----------	------	--------------	----------------------------	--	--

Designated States (Regional): DE FR GB

WO 9841558	A1 F	31	C08G-063/688		
------------	------	----	--------------	--	--

Designated States (National): AL AM AU AZ BA BB BG BR BY CA CN CU CZ EE

GE HU ID IL IS JP KG KP KR KZ LC LK LR LT LV MD MG MK MN MX NO NZ PL

RO

RU SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UZ VN YU

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE

IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW

AU 9869221	A	C08G-063/688	Based on patent WO 9841558		
------------	---	--------------	----------------------------	--	--

Abstract (Basic): FR 2760643 A

An aqueous medium is gelled by introduction of at least one water-soluble or water dispersible oligomeric copolyester containing dicarboxylate groups [-CO-A-CO-O-X-O-] (I), where A = aromatic or aliphatic divalent hydrocarbon group; X = bivalent alkylene, cycloalkylene, or polyoxy alkylene, at least 35, especially 40-70 mol.% of the groups of formula (I) being the same with the corresponding homopolymer being crystalline, at least 7, especially 10-25 mol.% of groups of formula (I) being those in which A is hydrophilic, and the molecular mass of the oligomeric copolyester is below 20,000, preferably 5,000-10,000.

Also claimed are copolyester oligomers of formulae  
[-CO-A'-CO-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sup>n'</sup>-] (I'), where A' = 1,4-phenylene,  
1,3-phenylene, 1,6-naphthalene, 1,6-cyclohexylene, ethylene,  
trimethylene, tetramethylene, hexamethylene, or sulpho-1,3-phenylene;  
<sup>n'</sup> = 1-4, at least 35, preferably at least 40, especially 40-70 mol.%  
being groups of formula [-CO-A"-CO-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-] (I''), where A" =  
1,4-phenylene, 1,3-phenylene, 1,6-naphthalene, 1,6-cyclohexylene,  
ethylene, trimethylene, tetramethylene, or hexamethylene, and at least  
7, preferably at least 10, and especially 10-25% being  
sulpho-1,3-phenylene, the terminal groups being  
-A'-CO-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)-<sup>n'</sup>-H, the molecular mass being below 20,000,  
preferably below 15,000, especially 5,000-10,000.

USE - The gels may be formulated as phytosanitary, pharmaceutical  
or cosmetic agents.

Dwg.0/0

Title Terms: OLIGOMERISE; CO; POLYESTER; GEL; AGENT; PHYTOSANITARY;  
PHARMACEUTICAL; COSMETIC; AQUEOUS; COMPOSITION

Derwent Class: A23; A96; A97; B07; C07; D21

International Patent Class (Main): A61K-047/34; C08G-063/688

International Patent Class (Additional): A61K-007/06; A61K-007/48;  
C08G-063/85

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E01D; A12-V01; A12-V04; B04-C03C; C04-C03C;  
B04-C03D; C04-C03D; B12-M03; C12-M03; D08-B; N05-A

Chemical Fragment Codes (M1):

\*01\* C316 G001 G002 G003 G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022 G029  
G033 G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563 G599 H5  
H541 H542 H561 H562 H563 H581 H582 H583 H584 H8 J0 J011 J012 J013  
J131 J151 J171 J2 J231 J232 J241 J251 J252 J261 J262 J271 J272 K432  
K442 K499 L471 L499 L660 L699 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129  
M136 M137 M139 M141 M147 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216  
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M272 M280 M281  
M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340  
M342 M349 M373 M381 M383 M391 M392 M393 M414 M415 M416 M423 M510  
M520 M531 M532 M533 M541 M542 M543 M620 M710 M903 M904 Q120 Q254  
V743 9844-LP101-N

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; D11 D10 D13-R D14 D13 D18-R D19 D18 D20 D31 D32 D76 D50 D86  
D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 F00 F90 F41; G1558-R D01 F47  
D11 D10 D82 D83 D84; P0839-R F41 D01 D63; M9999 M2460; M9999 M2788;  
M9999 M2379-R; H0011-R; H0237-R; M9999 M2153-R; S9999 S1365; S9999  
S1069 S1014; S9999 S1025 S1014; P0975-R P0964 F34 D01 D10; H0260

\*002\* 018; F62 Na 1A D61-R; R01002 G1456 G1445 G4024 D01 D11 D10 D19 D18  
D31 D50 D63 D76 D90 F41 F90 E00 E21; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10  
D50 D82 F28 F26; R01023 G1343 G1310 G4024 D01 D19 D18 D31 D50 D60

D76 D88 F37 F35 E00 E20; R00702 G1343 G1310 G4024 D01 D19 D18 D31  
D50 D60 D76 D88 F37 F35 E00 E21; P1978-R P0839 D01 D50 D63 F41;  
H0237-R; H0033 H0011; L9999 L2528 L2506; L9999 L2595-R L2506; L9999  
L2186-R; L9999 L2197 L2186; K9723; S9999 S1365; S9999 S1025 S1014;  
S9999 S1069 S1014; P0908 H0293

\*003\* 018; ND01; K9745-R; B9999 B3521-R B3510 B3372; B9999 B3430 B3372;  
B9999 B5094 B4977 B4740; Q9999 Q9110; Q9999 Q8037 Q7987; Q9999  
Q9165-R; B9999 B3407 B3383 B3372; B9999 B4795 B4773 B4740; N9999  
N6177-R; N9999 N6213 N6177; B9999 B3532 B3372; Q9999 Q8059 Q7987

\*004\* 018; 1A-R S- 6A P- 5A; H0157

\*005\* 018; D01 D11 D10 D50 D61-R D86 F07-R Ti 4B Tr; C999 C102 C000; C999  
C306

Generic Compound Numbers: 9844-LP101-N

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 760 643

⑫ N° d'enregistrement national : 97 03068

⑮ Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 47/34, C 08 G 63/688, 63/85

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 14.03.97.

⑬ Priorité :

⑭ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 18.09.98 Bulletin 98/38.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑯ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑰ Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑱ Inventeur(s) : FLEURY ETIENNE et RICCA JEAN  
MARC.

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

① PROCÉDE DE GELIFICATION DE MILIEUX AQUEUX, UTILISATION DE COPOLYESTERS COMME AGENTS  
GELIFIANTS DE MILIEUX AQUEUX ET NOUVEAUX COPOLYESTERS GELIFIANTS DE MILIEUX AQUEUX.

② Procédé de gélification des milieux aqueux par intro-  
duction dans lesdits milieux d'une quantité efficace d'au  
moins un oligomère copolyester hydrosoluble ou hydrodis-  
persable comprenant essentiellement des motifs dicarboxy-  
lates oxyalkylénés, oxycycloalkylénés ou polyoxyalkylénés,  
au moins 35% en mole desdits motifs étant des motifs  
semblables dont l'homopolymère correspondant est cristal-  
lin,

au moins 7% en mole desdits motifs étant des motifs  
porteurs de fonction (s) hydrophile (s), sulfonée (s) notam-  
ment,

la masse moléculaire en poids desdits oligomères copo-  
lyesters étant inférieure à 20 000.

Utilisation dudit oligomère comme agent gélifiant des  
milieux aqueux.

A titre de produits nouveaux, des oligomères copolyes-  
ters comprenant essentiellement des motifs dicarboxylates  
(téréphtalates notamment) oxyéthylénés et polyoxyéthylé-  
nés,

au moins 35% en mole desdits motifs étant des motifs  
semblables oxyéthylénés dont l'homopolymère correspon-  
dant est cristallin,

au moins 7% en mole desdits motifs étant des motifs sul-

foisophtalates,

la masse moléculaire en poids desdits oligomères copo-  
lyesters étant inférieure à 20 000.

FR 2 760 643 - A1



**PROCEDE DE GELIFICATION DE MILIEUX AQUEUX, UTILISATION DE  
COPOLYESTERS COMME AGENTS GELIFIANTS DE MILIEUX AQUEUX ET  
NOUVEAUX COPOLYESTERS GELIFIANTS DE MILIEUX AQUEUX**

5 La présente invention a pour objet un procédé de gélification des milieux aqueux à l'aide d'oligomères copolyesters, l'utilisation d'oligomères copolyesters comme agents gélifiants de milieux aqueux et de nouveaux oligomères copolyesters gélifiants des milieux aqueux.

10 Un premier objet de l'invention vise un procédé de gélification des milieux aqueux par introduction dans lesdits milieux d'une quantité efficace d'au moins un oligomère copolyester hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant essentiellement des motifs dicarboxylates de formule (I)



formule dans laquelle

15 - A représente un groupement bivalent hydrocarboné aromatique ou aliphatique,  
- X représente un groupement bivalent alkylène, cycloalkylène ou polyoxyalkylène, au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs semblables dont l'homopolymère correspondant est cristallin,

20 au moins 7% en mole, de préférence au moins 10% en mole, tout particulièrement de 10% à 25% en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs dans lesquels le groupement A est porteur de fonction(s) hydrophile(s),  
la masse moléculaire en poids desdits oligomères copolyesters étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000, tout particulièrement de 5 000 à 10 000.

25 Parmi les groupements A des motifs de formule (I) on peut mentionner :

- \* les groupements mono- ou poly-arylènes en C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>, les groupements alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, non porteurs de fonction hydrophile, comme les groupements 1,4-phénylène, 1,3-phénylène, 1,6-naphtalène, 1,6-cyclohexylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène ;
- 30 \* les groupements mono- ou poly-arylènes en C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>, ou alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, porteurs de fonction(s) hydrophile(s), de préférence anioniques, sulfonates de métaux alcalins notamment, de sodium tout particulièrement, ou sulfonates de mono-, di-, tri-, ou tétra- alkylammonium dont le radical alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, comme les groupements sulfo1,4-phénylène, sulfo1,3-phénylène, sulfo1,2-phénylène, sulfonaphtalènes, sulfobiphénylènes, sulfoéthylène.

35

Parmi les groupements X des motifs de formule (I), on peut citer les groupements

- \* alkylènes en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, tels que polyméthylènes  $(-CH_2-)_x$  avec x allant de 2 à 10, diméthyl-2,2 propanediyle, 1,6-cyclohexylène,

\* polyoxyalkylènes de formule  $(-Y-O)_yY-$ , Y représentant un groupement alkylène en  $C_2-C_4$ , éthylène notamment, y allant de 1 à 5.

Parmi les motifs de formule (I) dont l'homopolymère correspondant est cristallin, on peut notamment citer ceux dont les homopolymères correspondants sont les

5 polytéréphtalates, polyisophtalates, polynaphtates, polyhexahydrotéréphtalates, polysébaçates, polyadipates et polyazélaates d'éthylène glycol, de dioxyéthylène glycol, de tétraméthylène glycol, d'hexaméthylène glycol, d'octaméthylène glycol, de decaméthylène glycol, de 2,2-diméthylpropane-1,3-diol, de cyclohexane -1,6 diol.

D'une manière préférentielle, lesdits motifs de formule (I) sont choisis parmi ceux

10 dont l'homopolymère correspondant présente un point de fusion supérieur à la température recherchée pour l'obtention de la gélification du milieu aqueux à gélifier, cette température recherchée de gélification étant le plus généralement voisine de la température ambiante, c'est-à-dire de l'ordre de 10 à 40°C.

Ainsi on peut citer tout particulièrement les motifs de formule (I) dont

15 l'homopolymère correspondant est un des homopolymères suivants, dont la température de fusion est donnée notamment dans "Properties of polymers" de D.W. VAN KREVELEN (Elsevier Publishing Company 1972) :

- . polyéthylène téréphtalate, de point de fusion  $t_c = 284^\circ C$
- . polydecaméthylène téréphtalate, de point de fusion  $t_c = 138^\circ C$

20 . polyéthylène adipate, de point de fusion  $t_c = 65^\circ C$

- . polydecaméthylène adipate, de point de fusion  $t_c = 85^\circ C$

Les extrémités de chaînes des oligomères copolyesters mis en oeuvre pour réaliser le procédé de l'invention peuvent être semblables ou différentes et choisies parmi les groupements de formules

25  $-A-CO-O-(X-O)_n-H$  (II<sub>1</sub>)

lesdits groupements (II<sub>1</sub>) étant éventuellement au moins partiellement sulfatés ou phosphatés,

$-A-CO-O-(X-O)_n-Z$  (II<sub>2</sub>)

$-A-CO-O-Z'$  (II<sub>3</sub>)

30  $-A-CO-O-(X'-O)_p-Z''$  (II<sub>4</sub>)

formules dans lesquelles

- . A, X et n ont la définition donnée ci-dessus,
- . Z représente un groupement alkyle ou aryle, portant éventuellement une fonction anionique, sulfonate de préférence, tel que sulfobenzoyl  $MO_3SC_6H_4C(O)-$  où M est un

35 métal alcalin

- . Z' représente un groupement polyalkoxysulfonate, notamment de formule  $(MO_3S)(CH_2)_q(O-CH_2-CH_2)(OR)_r-$ , où M est un métal alcalin, m est égal à 0 ou 1, R est un groupement éthylène ou propylène, r va de 0 à 2

. X' représente un groupement alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, Z' représente un groupement alkyle ou aryle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> et p va de 2 à 6.

D'autres motifs peuvent en outre être présents en extrémités de chaîne, et ce en quantités mineures, tels que des groupements de formule

[illegible]
$$\text{-A-CO-OR} \quad (11_6)$$

où R représente un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les masses moléculaires en poids sont mesurées par chromatographie par perméation de gel, dans le diméthylacétamide contenant  $10^{-2}$  N de LiBr, à 100°C. Les résultats sont exprimés en équivalents polystyrène.

Lesdits oligomères copolyesters peuvent être obtenus par les procédés usuels de préparation des polyesters par voie fondue, voie solvant ou voie interfaciale, procédés faisant intervenir des réactions

- 15 . d'estérification de diacides et de diols et polycondensation
- . de transestérification de diesters et de diols et polycondensation
- . d'autocondensation d'hydroxyacides
- . de Schotten-Baumann par mise en oeuvre de diols et de chlorures d'acide et polycondensation

20 en contrôlant la teneur minimum en motifs (I) semblables par les rapports stoechiométriques initiaux des différents monomères et par la maîtrise des réactions secondaires.

Un mode de préparation particulièrement intéressant est celui par transestérification / polycondensation et / ou d'estérification / polycondensation par voie fondue à l'aide d'un catalyseur de transestérification et/ou estérification.

La maîtrise de la structure est obtenue par contrôle de la teneur minimum en motifs (I) semblables par les rapports stoechiométriques initiaux des différents monomères diacides et/ou diesters et diol et par mise en oeuvre d'un agent limiteur d'éthérification, agent limiteur qui peut être un composé basique tel que les amines aliphatiques ou aromatiques ou un hydroxyde ou acétate de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Le contrôle de la masse moléculaire est obtenu d'une manière connue de l'homme de l'art, par compromis adéquat entre la pression, la température et le temps, et/ou par introduction d'un monomère monofonctionnel.

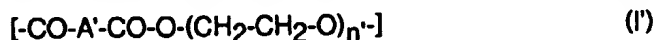
L'obtention d'extrémités de chaînes de formule du type (II<sub>2</sub>), (II<sub>3</sub>) et (II<sub>4</sub>) peut être réalisée par mise en oeuvre de monomères monoacides pour les extrémités de chaînes de formule (II<sub>2</sub>), un hydroxypolyalcoxyalkylsulfonate pour les extrémités de chaînes de formule (II<sub>3</sub>), un polyalkylène glycol monoéther pour les extrémités de chaînes de formule (II<sub>4</sub>).

Des groupements terminaux de formule (I<sub>1</sub>) au moins partiellement sulfatés ou phosphatés peuvent être obtenus, si désiré, par traitement de l'oligomère copolyester préparé, à l'aide d'acide sulfurique, sulfamique ou phosphorique.

Un type d'oligomères copolyesters hydrosolubles ou hydrodispersables particulièrement bien adapté au procédé de l'invention, consiste en des oligomères copolyesters hydrosolubles ou hydrodispersables présentant des motifs répétitifs dicarboxylates de formule (I),

au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs semblables dont le groupement A représente un groupement 1,4-phénylène, 1,3-phénylène, 1,6-naphtalène, 1,6-cyclohexylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène et le groupement X représente un groupement alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence éthylène, tétraméthylène, hexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène, ou éthylèneoxyéthylène, et dont l'homopolymère correspondant est cristallin.

Parmi les oligomères copolyesters particulièrement aptes à la réalisation de l'invention, on peut citer les oligomères copolyesters hydrosolubles ou hydrodispersables comprenant essentiellement des motifs dicarboxylates de formule (I')

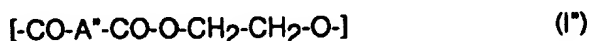


formule dans laquelle

- A' représente un groupement 1,4-phénylène, 1,3-phénylène, 1,6-naphtalène, 1,6-cyclohexylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène, sulfo1,3-phénylène

- n' va de 1 à 4,

au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I') étant des motifs semblables de formule

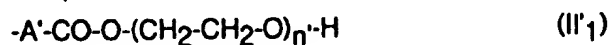


où A'' représente un groupement 1,4-phénylène, 1,3-phénylène, 1,6-naphtalène, 1,6-cyclohexylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène,

au moins 7% en mole, de préférence au moins 10% en mole, tout particulièrement de 10% à 25% en mole desdits motifs de formule (I') étant des motifs dans lesquels le groupement A' est un groupement sulfo1,3 phénylène,

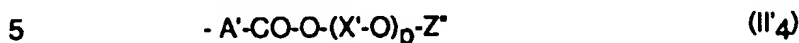
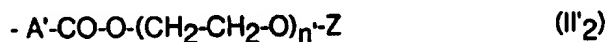
la masse moléculaire en poids desdits oligomères copolyesters étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000, tout particulièrement de 5 000 à 10 000.

Les extrémités de chaîne desdits oligomères peuvent être semblables ou différentes et représentées par les groupements de formules





lesdits groupements (II'<sub>1</sub>) étant éventuellement au moins partiellement sulfatés ou phosphatés,



formules dans lesquelles

. A', X et n' ont la définition donnée ci-dessus,

. Z représente un groupement alkyle ou aryle, portant éventuellement une fonction anionique, sulfonate de préférence, tel que sulfobenzoyle  $MO_3SC_6H_4C(O)-$  où M est un métal alcalin

10 . Z' représente un groupement polyalkoxysulfonate de formule  $(MO_3S)(CH_2)_q(O-CH_2-CH_2)(OR)_r-$ , où M est un métal alcalin, m est égal à 0 ou 1, R est un groupement éthylène ou propylène, r va de 0 à 2

. X' représente un groupement alkylène en  $C_2-C_8$ , Z'' représente un groupement alkyle ou aryle en  $C_1-C_{30}$  et p va de 2 à 6.

15 Les extrémités de chaîne préférentielles sont celles de formule (II'<sub>1</sub>).

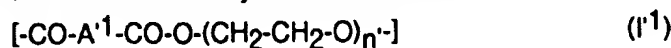
Lesdits oligomères peuvent également présenter en extrémités de chaîne, et ce en quantités mineures, des groupements de formules



formules dans lesquelles A' a la définition donnée ci-dessus et R représente un groupement alkyle en  $C_1-C_4$ .

Parmi les oligomères copolyesters les plus préférentiels, on peut citer les oligomères copolyesters téréphtaliques hydrosolubles ou hydrodispersables comprenant

25 essentiellement des motifs dicarboxylates de formule (I'<sup>1</sup>)

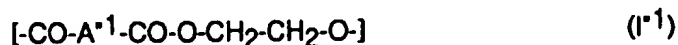


formule dans laquelle

- A<sup>\*1</sup> représente un groupement 1,4 phénylène, sulfo1,3 phénylène et éventuellement 1,3 phénylène

30 - n' va de 1 à 4 ;

au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I'<sup>1</sup>) étant des motifs semblables de formule



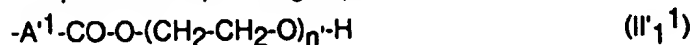
35 où A<sup>\*1</sup> représente un groupement 1,4 phénylène ;

au moins 7% en mole, de préférence au moins 10% en mole, tout particulièrement de 10% à 25% en mole desdits motifs de formule (I'<sup>1</sup>) étant des motifs dans lesquels le groupement A<sup>\*1</sup> est un groupement sulfo1,3 phénylène ;

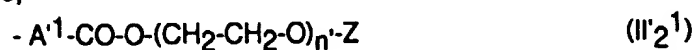
éventuellement jusqu'à 20% molaire, de préférence jusqu'à 5% molaire desdits motifs de formule (I'<sup>1</sup>) étant des motifs dans lesquels le groupement A'<sup>1</sup> est un groupement 1,3 phénylène,

- la masse moléculaire en poids desdits oligomères copolyesters étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000, tout particulièrement de 5 000 à 10 000.

Les extrémités de chaîne desdits oligomères peuvent être semblables ou différentes et représentées par les groupements de formules



- lesdits groupements (II'<sup>1</sup>) étant éventuellement au moins partiellement sulfatés ou phosphatés,



formules dans lesquelles

- . A'<sup>1</sup>, X et n' ont la définition donnée ci-dessus,

. Z représente un groupement alkyle ou aryle, portant éventuellement une fonction anionique, sulfonate de préférence, tel que sulfobenzoyle  $MO_3SC_6H_4C(O)-$  où M est un métal alcalin

- . Z' représente un groupement polyalkoxysulfonate de formule  $(MO_3S)(CH_2)_q(O-CH_2-CH_2)(OR)_r-$ , où M est un métal alcalin, m est égal à 0 ou 1, R est un groupement éthylène ou propylène, r va de 0 à 2

. X' représente un groupement alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, Z' représente un groupement alkyle ou aryle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> et p va de 2 à 6.

Les extrémités de chaîne préférentielles sont celles de formule (II'<sup>1</sup>).

- Lesdits oligomères peuvent également présenter en extrémités de chaîne, et ce en quantités mineures, des groupements de formules



- formules dans lesquelles A'<sup>1</sup> a la définition donnée ci-dessus et R représente un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Parmi les milieux aqueux pouvant être gélifiés selon le procédé de l'invention, on peut citer l'eau, les mélanges eau / solvant(s) compatible(s) avec l'eau tel que l'éthanol, l'isopropanol, l'éthylène glycol, le propylène glycol, l'héxylène glycol, le glycérol, le sorbitol. La quantité de solvant peut représenter jusqu'à 60% en poids dudit mélange.

- Ledit milieu aqueux à gélifier peut également être constitué par une émulsion simple ou multiple "eau dans huile" ou "huile dans eau" ; ledit milieu aqueux sera dénommé "véhicule". Ledit milieu aqueux à gélifier peut-être présent tel quel ou au sein

de compositions diverses, par exemple phytosanitaires, pharmaceutiques, et tout particulièrement au sein de compositions cosmétiques.

- On entend par le terme composition ou formulation cosmétique tous les produits ou préparations cosmétiques du type de ceux ou celles décrit(e)s dans l'annexe I
- 5 ("Illustrative list by category of cosmetic products") de la directive européenne n° 76/768/CEE du 27 juillet 1976, dite directive cosmétique.

- Les compositions cosmétiques peuvent être formulées en un grand nombre de types de produits pour la peau et/ ou le cheveu, comme les mousses, les gels (coiffants notamment), les conditionneurs, les formulations pour le coiffage ou pour faciliter le
- 10 peignage des cheveux, les formules de rinçage, les lotions pour les mains et le corps, les produits régulant l'hydratation de la peau, les laits de toilette, les compositions démaquillantes, les crèmes ou lotions de protection contre le soleil et le rayonnement ultra-violet, les crèmes de soins, les préparations anti-acnée, les analgésiques locaux, les mascaras, les produits destinés à être appliqués sur les lèvres ou autres
- 15 muqueuses, les sticks, et bien d'autres compositions du même type.

Ces compositions cosmétiques font appel à un véhicule, ou à un mélange de plusieurs véhicules, présent dans lesdites compositions à des concentrations comprises entre 0,5% et 99,5% environ, généralement entre 5 et 90% environ.

- Le choix du véhicule approprié dépend de la nature des ingrédients utilisés, et de la destination desdites compositions, selon que le produit formulé est censé être laissé sur
- 20 la surface où il a été appliqué (par exemple sprays, mousses, lotion tonique, ou gels) ou au contraire rincé après utilisation (par exemple shampoing, conditionneur, lotions de rinçage).

- Les véhicules aqueux présents dans les compositions cosmétiques peuvent contenir en outre des alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, en particulier le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol.
- 25 Ils peuvent également contenir un autre solvant permettant de solubiliser ou de disperser, dans le milieu aqueux, les divers ingrédients utilisés dans lesdites compositions.

- Lesdits véhicules peuvent ainsi contenir en outre une grande variété d'autres solvants comme l'acétone, les hydrocarbures, les hydrocarbures halogénés, le linalol, les esters et les silicones volatils. Les différents solvants pouvant être utilisés dans les véhicules aqueux peuvent être miscibles ou non miscibles les uns avec les autres.
- 30

- Lorsque les compositions cosmétiques se présentent sous la forme de sprays, lotions toniques, gels ou mousses, les véhicules préférentiels comprennent à côté de l'eau, de
- 35 l'éthanol, des dérivés volatils de silicone, et leurs mélanges.

Les formulations pour mousses et sprays aérosol peuvent aussi renfermer un propulseur capable de générer les produits sous forme de mousse ou de sprays fins, uniformes. A titre d'exemples, on peut citer le trichlorofluorométhane, le

dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, le propane, le n-butane ou l'isobutane.

Lesdits véhicules aqueux peuvent prendre un grand nombre de formes, notamment celles d'émulsions, incluant les émulsions eau dans huile, huile dans eau, et émulsions

5 multiples, dont la viscosité recherchée peut aller jusqu'à 2 000 000 mPa.s.

A côté du véhicule aqueux, les compositions cosmétiques peuvent contenir des agents tensioactifs, mis en oeuvre pour disperser, émulsionner, solubiliser, stabiliser divers composés utilisés notamment pour leurs propriétés émollientes ou humectantes. Ils peuvent être de type anionique, non-ionique, cationique, zwitterionique ou amphotère

10 ; on peut citer à titre d'exemples, des

agents tensio-actifs anioniques tels que

. les alkylesters sulfonates

. les alkylsulfates

. les alkylamides sulfates

15 . les sels d'acides gras saturés ou insaturés

agents tensio-actifs non-ioniques tels que

. les alkylphénols polyoxyalkylénés

. les glucosamides, glucamides ;

. les glycérolamides dérivés de N-alkylamines

20 . les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol,

. les oxydes d'amines

25 . les alkylpolyglycosides et leurs dérivés polyoxyalkylénés;

. les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>

. les acides gras éthoxylés

. les amides, amines, amidoamines éthoxylées

agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques tels que

30 \* ceux de type bétaine comme

• les bétaines

• les sulfo-bétaines

• les amidoalkylbétaines

• et les sulfo-bétaines

35 \* les alkylsultaines

\* les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines,

\* les cocoamphoacétates et cocoamphodiactates

- \* les alkylampho-propionates ou -dipropionates,
- \* les dérivés amphotères des alkylpolyamines

Peuvent également être présents des agents conditionneurs.

- Parmi ceux-ci, on peut mentionner ceux d'origine animale, ceux d'origine synthétique
- 5 plus connus sous le nom polyquaternium comme les polyquaterniums -2,-7, et -10, les dérivés cationiques de polysaccharides, comme la cellulose cocodimonium hydroxyéthyl, le guar hydroxypropyl trimonium chlorure, l'hydroxypropyl guar hydroxypropyl trimonium chlorure, les dérivés non volatils de silicones comme l'amodiméthicone, les cyclométhicones, les organopolysiloxanes non hydrosolubles et
- 10 non volatils comme les huiles, résines ou gommés telles que les gommés diphényldiméthicone.

- Les compositions cosmétiques peuvent également contenir des polymères présentant des propriétés filmogènes pouvant être utilisés pour apporter une fonction fixante. Ces polymères sont généralement présents à des concentrations comprises
- 15 entre 0,01 et 10%, préférentiellement entre 0,5 et 5%. Ils sont préférentiellement du type polyvinylpyrrolidone, copolymères de polyvinylpyrrolidone et de méthyl méthacrylate, copolymère de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, copolymères polytéréphtale d'éthylène glycol / polyéthylène glycol, polymères copolyesters téréphtaliques sulfonés.

- Les compositions cosmétiques peuvent également contenir des dérivés
- 20 polymériques exerçant une fonction protectrice, en quantités de l'ordre de 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5% en poids, dérivés tels que

- . les dérivés cellulosiques
- . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes
- . les alcools polyvinyliques

25 . polymères copolyesters téréphtaliques sulfonés

- . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées

- Les performances des compositions cosmétiques peuvent aussi être améliorées par l'emploi d'agents plastifiants, en quantité pouvant aller de 0,1 à 20% de la formulation, de préférence de 1 à 15%. Parmi ces agents, on peut citer les adipates, les
- 30 phtalates, les isophtalates, les azélates, les stéarates, les silicones copolyols, les glycols, l'huile de ricin, ou leurs mélanges.

- On peut aussi avantageusement ajouter à ces compositions des agents séquestrants des métaux, plus particulièrement ceux séquestrants du calcium comme les ions citrates, ou des agents dispersants polymériques en quantité de l'ordre de 0,1-
- 35 7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que
- . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques
  - . les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000

On peut également incorporer aux compositions cosmétiques des agents humectants ; on peut citer le glycérol, le sorbitol, l'urée, le collagène, la gélatine, et des émoullissants qui sont généralement choisis parmi les alkylmonoglycérides, les alkylidiglycérides, les triglycérides comme les huiles extraites des plantes et des végétaux ou les huiles d'origine animale ou leurs dérivés hydrogénés, les huiles minérales ou les huiles paraffiniques, les diols, les esters gras, les silicones.

A ces composés, on peut ajouter en association des poudres ou des particules minérales comme du carbonate de calcium, des oxydes minéraux sous forme de poudre ou sous forme colloïdale comme du dioxyde de titane, de la silice, des sels d'aluminium, du kaolin, du talc, des argiles et leurs dérivés.

A ces ingrédients on rajoute généralement un ou des parfums, des agents colorants et/ou des agents opacifiants comme des pigments.

Pour protéger la peau et/ou les cheveux des agressions du soleil et des rayons UV, on peut ajouter à ces formulations des filtres solaires qui sont soit des composés chimiques absorbant fortement le rayonnement UV ou des particules minérales, comme l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane ou les oxydes de cérium.

Des agents conservateurs comme les esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, ou tout agent chimique évitant la prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisé traditionnellement des les compositions cosmétiques sont généralement introduits dans ces compositions à hauteur de 0,01 à 3 % en poids.

On peut parfois utiliser des agents modifiant l'activité de l'eau et augmentant fortement la pression osmotique, comme les carbohydrates ou des sels.

La composition cosmétique peut aussi contenir des polymères viscosants ou gélifiants, comme les polyacrylates réticulés, les hydrocolloïdes obtenus par fermentation comme la gomme xanthane et le Rhéozan, les dérivés de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les guar et leurs dérivés.... utilisés seuls ou en association.

La quantité d'oligomère copolyester hydrosoluble ou hydrodispersable pouvant être mise en oeuvre pour la réalisation du procédé de l'invention est fonction dudit oligomère et du milieu aqueux à gélifier ; celle-ci représente généralement au moins 2 % environ, de préférence au moins 5 % environ, plus particulièrement de l'ordre de 8 % à 40 %, et tout particulièrement de 10 à 30% du poids du milieu aqueux gélifié.

L'introduction desdits oligomères dans le milieu aqueux à gélifier peut être réalisée par des techniques classiques connues de l'homme de l'art. Celle-ci peut être réalisée à froid ou de préférence à chaud, les oligomères étant introduits sous faible cisaillement au milieu aqueux préalablement chauffé à une température comprise entre 60 et 85°C environ.

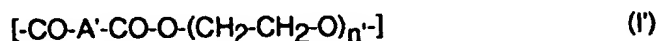
Un deuxième objet de l'invention consiste en l'utilisation des oligomères copolyesters ci-dessus décrits comprenant essentiellement les motifs de formule (I), (I') ou (I''), au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I), (I') ou (I'') étant des motifs semblables dont l'homopolymère correspondant est cristallin, comme agents

5 gélifiants des milieux aqueux.

La nature des milieux aqueux ainsi que les quantités desdits oligomères pouvant être mises en oeuvre ont déjà été mentionnées ci-dessus.

Un autre objet de l'invention consiste, en tant que produits nouveaux, en des

10 oligomères copolyesters comprenant essentiellement des motifs dicarboxylates de formule (I')



formule dans laquelle

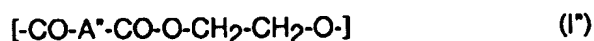
- A' représente un groupement 1,4-phénylène, 1,3-phénylène, 1,6-naphtalène, 1,6-cyclohexylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène, sulfo1,3-phénylène

15

- n' va de 1 à 4,

au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I') étant des motifs semblables de

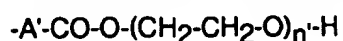
20 formule



où A'' représente un groupement 1,4-phénylène, 1,3-phénylène, 1,6-naphtalène, 1,6-cyclohexylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène, au moins 7% en mole, de préférence au moins 10% en mole, tout particulièrement de 10% à 25% en mole desdits motifs de formule (I'') étant des motifs dans lesquels le

25 groupement A' est un groupement sulfo1,3 phénylène ;

les extrémités de chaînes desdits oligomères copolyesters étant semblables ou différentes et représentées par les groupements terminaux de formule



30 éventuellement au moins partiellement sulfatés ou phosphatés,

formule dans laquelle A' a la définition donnée ci-dessus, n' va de 1 à 4 ;

la masse moléculaire en poids desdits oligomères copolyesters étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000, tout particulièrement de 5 000 à 10 000.

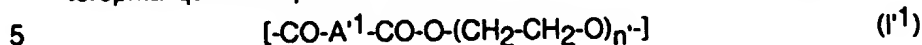
Lesdits oligomères peuvent également présenter en extrémités de chaîne, et ce

35 en quantités mineures, des groupements de formules



formules dans lesquelles A' a la définition donnée ci-dessus et R représente un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Des oligomères copolyesters préférentiels sont des oligomères copolyesters téréphtaliques comprenant essentiellement des motifs dicarboxylates de formule (I'<sup>1</sup>)

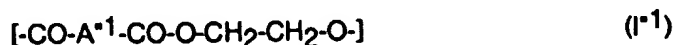


formule dans laquelle

- A'<sup>1</sup> représente un groupement 1,4 phénylène, sulfo1,3 phénylène et éventuellement 1,3 phénylène

- et n' va de 1 à 4 ;

10 au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I'<sup>1</sup>) étant des motifs semblables de formule



où A'<sup>1</sup> représente un groupement 1,4 phénylène ;

15 au moins 7% en mole, de préférence au moins 10% en mole, tout particulièrement de 10% à 25% en mole desdits motifs de formule (I'<sup>1</sup>) étant des motifs dans lesquels le groupement A'<sup>1</sup> est un groupement sulfo1,3 phénylène ;

éventuellement jusqu'à 20% molaire, de préférence jusqu'à 5% molaire desdits motifs de formule (I'<sup>1</sup>) étant des motifs dans lesquels le groupement A'<sup>1</sup> est un groupement 1,3

20 phénylène ;

les extrémités de chaînes desdits oligomères copolyesters étant semblables ou différentes et représentées par les groupements terminaux de formule



éventuellement au moins partiellement sulfatés ou phosphatés,

25 formule dans laquelle A'<sup>1</sup> a la définition donnée ci-dessus, n' va de 1 à 4 ;

la masse moléculaire en poids desdits oligomères copolyesters étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000, tout particulièrement de 5 000 à 10 000.

Lesdits oligomères peuvent également présenter en extrémités de chaîne, et ce en quantités mineures des groupements de formules



formules dans lesquelles A'<sup>1</sup> a la définition donnée ci-dessus et R représente un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

35 Les nouveaux oligomères copolyesters téréphtaliques faisant l'objet de l'invention peuvent être préparés par estérification et/ou transestérification / polycondensation d'une composition monomère à base :

- d'acide, anhydride ou diester téréphtalique (Tp)

- d'acide, anhydride ou diester sulfoisophtalique (Slp)



- éventuellement d'acide, anhydride ou diester isophtalique (Ip)
- et d'éthylène glycol (EG)

selon des quantités relatives correspondant à

- \* un rapport molaire (Slp) / [(Tp)+(Slp)+(Ip)] d'au moins 7/100, de préférence d'au moins
- 5 10/100, tout particulièrement de 10/100 à 25/100
- \* un rapport molaire (Ip) / [(Tp)+(Slp)+(Ip)] de 20/100 au plus, de préférence de 5/100 au plus
- \* un rapport molaire (EG) / [(Tp)+(Slp)+(Ip)] de 2/1 à 3/1.

- en présence d'un catalyseur d'estérification et/ou transestérification et d'un limiteur
- 10 d'éthérification.

Le monomère téréphtalique (Tp) est de préférence mis en oeuvre sous la forme de diester inférieur (diester de dialkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), de diméthyle de préférence.

- Le monomère sulfoisophtalique (Slp) est de préférence mis en oeuvre sous la forme d'un sulfonate de métal alcalin (sodium notamment) de diester inférieur (d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), de méthyle de préférence. On peut citer tout particulièrement le sodio-
- 15 oxy-sulfonyl-5 isophtalate de diméthyle.

Le monomère isophtalique (Ip) éventuel est de préférence mis en oeuvre sous la forme d'acide isophtalique.

- Lorsque tous les monomères "diacides" sont mis en oeuvre sous la forme de diesters, l'opération de transestérification (interéchange) entre ces monomères "diacides" et l'éthylène glycol est effectuée à une température supérieure ou égale à 130°C, de préférence de l'ordre 140 à 220°C et tout particulièrement de l'ordre de 180 à 220°C ; à cette température le méthanol (cas préférentiel des diesters méthyliques) formé est éliminé du milieu réactionnel de préférence par distillation.
- 20

- 25 Cette opération d'interéchange est réalisée en présence d'un catalyseur de transestérification métallique et d'un limiteur d'éthérification.

- Ledit catalyseur est de préférence un carboxylate métallique, tel que l'acétate de manganèse, l'acétate de zinc, l'acétate de cobalt ou l'acétate de calcium, ou d'un titanate organique ou minéral, tel que le titanate de butyle, le titanate de nitrilo-2,2',2"-triéthyle (ou aminotriéthanolate de titane jouant en outre le rôle de limiteur d'éthérification) ou le titanate de calcium.
- 30

Les catalyseurs préférés sont les titanates organiques ; ils sont mis en oeuvre en quantités de l'ordre d'au moins 0,001% en poids exprimé en titane, de préférence de l'ordre de 0,002% à 0,02% en poids de titane par rapport au poids de réactifs présents.

- 35 L'agent limiteur d'éthérification peut être un composé basique tel que les amines aliphatiques ou aromatiques (triéthanolamine, carbonate de guanidine, diméthylaniline, naphtylamine ...) ou un hydroxyde ou acétate de métaux alcalins ou alcalino-terreux (acétate de sodium, potassium, benzoate de sodium ...). Il est mis en oeuvre

généralement en quantité de l'ordre de 0,001% à 0,05% par rapport au poids de réactifs présents.

La durée de l'opération d'interéchange est de 1 à 4 heures ; elle est généralement de l'ordre de 2 à 3 heures.

- 5 Lorsque plus de 90% de la quantité théorique de méthanol a été distillée, le polyol excédentaire est éliminé en portant la température du milieu réactionnel à 230°C.

- L'opération de polycondensation est de préférence réalisée à une température de l'ordre de 230 à 280°C, de préférence de l'ordre de 240 à 260°C, dans un autre réacteur préalablement porté à cette température et progressivement mis sous vide jusqu'à une  
10 pression qui peut aller jusqu'à 10 Pa ; une réduction de pression jusqu'à 10 millibar environ dure de l'ordre de 40 minutes.

- L'opération de polycondensation se déroule avec élimination de molécules de polyol, cette opération est stoppée lorsque le couple moteur de l'arbre d'agitation indique une valeur équivalente à environ 0,5 à 5 mètres.newton pour une température de 250°C de  
15 la masse réactionnelle et une vitesse d'agitation de 80 tours / minute d'un mobile en forme d'ancre dans un réacteur de 7,5 litres. Le vide est ensuite cassé à l'azote, et le polymère est coulé dans une lingotière ; après refroidissement, le polymère est broyé.

- Lorsque l'un des monomères "diacides" est présent sous forme diacide ou anhydride et le ou les autres sous forme de diester(s), lesdits oligomères copolyesters  
20 sont obtenus en réalisant d'abord une opération de transestérification des monomères diesters avec de l'éthylène glycol dans les conditions ci-dessus décrites, suivie d'une opération d'estérification dans le milieu du monomère diacide ou anhydride avec de l'éthylène glycol, puis polycondensation dans les conditions décrites ci-dessus, la quantité totale d'éthylène glycol étant répartie entre les deux opérations  
25 (transestérification et estérification).

- Si nécessaire, l'opération d'estérification est réalisée par ajout dans le milieu réactionnel résultant de l'opération de transestérification, du monomère sous forme diacide ou anhydride et d'éthylène glycol préalablement mis en suspension, à une température correspondant à celle de la fin de la température d'interéchange ; la  
30 période d'introduction est de l'ordre de 1 heure.

Cette opération d'estérification est réalisée à une température de l'ordre de 230 à 280°C, de préférence de l'ordre de 250 à 260°C, en présence d'un catalyseur du même type que celui de transestérification et d'un agent limiteur d'éthérification.

- L'opération est réalisée en présence des mêmes types de catalyseur et de limiteur  
35 d'éthérification que ceux mis en oeuvre lors de l'opération de transestérification, et ce dans les mêmes proportions.

La réaction s'effectue avec élimination d'eau, eau qui est soutirée du réacteur en même temps que le polyol en excès.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

### Exemple 1

- 5 Dans un réacteur en acier inoxydable de 7,5 litres, muni d'un agitateur à ancre tournant à 80 tr/mn, d'une double enveloppe pour la circulation d'un liquide caloporteur et d'une colonne à distiller régulée par une électrovanne on introduit :

- 11,47 moles de téréphtalate de diméthyle
- 2,53 moles de diméthyl-5 sulfonate de sodium
- 10 - 39,16 moles d'éthylène glycol
- 54 ppm en poids de titane, sous forme d'aminotriéthanolate de titane comme catalyseur et agent limiteur d'éthérification.

Le mélange est préchauffé à 180°C. Il est ensuite porté jusqu'à la température de 220°C en environ 130 minutes, pour distiller plus de 90% de la quantité théorique de méthanol.

- 15 Le mélange réactionnel est ensuite amené à 230°C en 30 minutes. Lorsque la masse réactionnelle a atteint cette température, on introduit en 60 minutes, toujours à 230°C, une suspension dont la composition est la suivante :

- 0,5 mole d'acide isophtalique
- 2,36 moles d'acide téréphtalique
- 20 - 8 moles d'éthylène glycol

La masse réactionnelle est alors amenée à la température de 250°C en 60 minutes.

Pendant la période d'introduction du mélange et pendant la période de chauffage jusqu'à 250°C, on distille un mélange d'eau et d'éthylène glycol sans rétrogradation.

- 25 Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans un autoclave préchauffé à 250°C puis mis sous pression réduite de 100 millibar en 22 minutes. Après 2 minutes dans ces conditions de température et de pression, la masse réactionnelle est coulée et refroidie. Le copolyester obtenu présente les caractéristiques structurales décrites au tableau 1.

### Exemple 2

- 30 On répète les opérations décrites à l'exemple 1 à partir des mêmes quantités de réactifs et dans les mêmes conditions opératoires jusqu'à l'étape de transfert dans un autoclave préchauffé à 250°C.

Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans un autoclave préchauffé à 250°C puis mis sous pression réduite de 100 millibar en 22 minutes. Après 45 minutes (au lieu de 2 minutes à l'exemple 1) dans ces conditions de température et de pression, la masse réactionnelle est coulée et refroidie.

- 35 Le copolyester obtenu présente les caractéristiques structurales décrites au tableau 1.

**Exemple 3**

On répète les opérations décrites à l'exemple 1 à partir des mêmes quantités de réactifs et dans les mêmes conditions opératoires jusqu'à l'étape de transfert dans l'autoclave préchauffé à 250°C.

- 5 Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans un autoclave préchauffé à 250°C puis mis sous pression réduite de 200 millibar (au lieu de 100 millibar) en 15 minutes. Après 2 minutes dans ces conditions de température et de pression, la masse réactionnelle est coulée et refroidie.

Le copolyester obtenu présente les caractéristiques structurales décrites au tableau 1.

10

**Exemple 4 comparatif**

On répète dans les mêmes conditions opératoires les étapes décrites à l'exemple 1, en mettant en oeuvre :

- 15 - 11,47 moles de téréphtalate de diméthyle  
- 2,53 moles de diméthyl-5 sulfonate de sodium  
- 39,16 moles d'éthylène glycol  
- 54 ppm en poids de titane, sous forme d'orthotitanate de butyle, comme seul catalyseur,
- 20 suivi de l'introduction à 230°C d'une suspension de  
- 2,87 moles d'acide isophtalique  
- 8 moles d'éthylène glycol

Le copolyester obtenu présente les caractéristiques structurales décrites au tableau 1.

25

**Exemple 5**

On répète dans les mêmes conditions opératoires les étapes décrites à l'exemple 1, en mettant en oeuvre :

- 30 - 11,47 moles de téréphtalate de diméthyle  
- 2,53 moles de diméthyl-5 sulfonate de sodium  
- 39,16 moles d'éthylène glycol  
- 54 ppm en poids de titane, sous forme d'aminotriéthanolate de titane comme catalyseur et agent limiteur d'éthérification,
- suivi de l'introduction à 230°C d'une suspension de
- 35 - 2,87 moles d'acide isophtalique  
- 8 moles d'éthylène glycol

Le copolyester obtenu présente les caractéristiques structurales décrites au tableau 1.

**Exemple 6 comparatif**

Dans un réacteur en acier inoxydable identique à celui décrit dans l'exemple 1 on introduit les réactifs suivants :

- 15,16 moles de téréphtalate de diméthyle
- 5 - 1,99 mole de diméthyl-5 sulfonate de sodium
- 48 moles d'éthylène glycol
- 54 ppm en poids de titane, sous forme d'orthotitanate de butyle comme catalyseur et agent limiteur d'éthérification.

- 10 Le mélange est préchauffé à 180°C. Il est ensuite porté jusqu'à la température de 220°C en environ 130 minutes, pour distiller plus de 90% de la quantité théorique de méthanol. Le mélange réactionnel est ensuite amené à 250°C en 90 minutes. Lorsque la masse réactionnelle a atteint cette température, le mélange réactionnel est transféré dans un autoclave préchauffé à 250°C puis mis sous pression réduite de 1 millibar en 60 minutes. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu dans ces conditions de
- 15 température et de pression pendant 90 minutes à la suite desquelles, la masse réactionnelle est coulée et refroidie.

Le copolyester obtenu présente les caractéristiques structurales décrites au tableau 1.

20

**Exemple 7 comparatif**

On répète dans les mêmes conditions opératoires les étapes décrites à l'exemple 5, en mettant en oeuvre :

- 15,16 moles de téréphtalate de diméthyle
- 25 - 1,99 mole de diméthyl-5 sulfonate de sodium
- 48 moles d'éthylène glycol
- 54 ppm en poids de titane, sous forme d'aminotriéthanolate de titane comme catalyseur et agent limiteur d'éthérification.

Le copolyester obtenu présente les caractéristiques structurales décrites au tableau 1.

30

Les oligomères ou polymères copolyesters préparés aux exemples 1-7 sont testés quant à leur propriété d'agent gélifiant des milieux aqueux, par dissolution dans de l'eau à 70°C et mélange pendant 1 heure.

- 2 x 7 mélanges eau /copolyester ont ainsi été préparés, contenant 10% ou 20% en
- 35 poids desdits copolyesters.

L'état des mélanges obtenus (gel ou liquide) est donné au tableau 1.

Dans ce tableau,

\* "% molaire des motifs diacides" correspond à la teneur, en %, de chaque diacide ou diester mise en oeuvre par rapport à l'ensemble des diacides ou diesters mis en oeuvre.

5 "Tp" signifie : motif téréphtalique

"Ip" signifie : motif isophtalique

"Slp" signifie : motif sulfoisophtalique

\* Les caractéristiques de la partie "glycol" des copolyesters sont obtenues par méthanolyse des produits à 190°C pendant 16 heures suivies d'une analyse par la  
10 technique de chromatographie en phase vapeur et dosage par étalonnage interne.

- "% molaire des motifs diols" correspond à la teneur, en %, des motifs oxyéthylène "G", des motifs di(oxyéthylène) "2G", des motifs tri(oxyéthylène) "3G" et des motifs tetra(oxyéthylène) "4G", par rapport à l'ensemble des motifs diols.

\* "%GT/Σ motifs" correspond au % molaire des motifs de formule (I<sup>1</sup>)

15 
$$[-CO-A^1-CO-O-CH_2-CH_2-O-] \quad (I^1)$$

où A<sup>1</sup> est 1,4 phénylène

par rapport à l'ensemble des motifs de formule (I<sup>1</sup>)

$$[-CO-A^1-CO-O-(CH_2-CH_2-O)_n-] \quad (I^1)$$

20 où A<sup>1</sup> est 1,4 phénylène, sulfo1,3 phénylène et éventuellement 1,3 phénylène et n' va de 1 à 4.

"%GT/Σ motifs" se calcule par la formule suivante :

$$\%GT/\Sigma \text{ motifs} = (\% \text{ molaire de motifs Tp}) \times (\% \text{ molaire de motifs G}) / 100$$

\* La masse molaire des polyesters (Mw) est déterminée par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le DMAc/LiBr à 100%, les résultats sont donnés en  
25 équivalents polystyrène.

Les résultats figurant au tableau 1 montrent que :

30 - si la masse molaire est trop élevée, aucune gélification n'est observée, même avec un taux de "%GT/Σ motifs" élevé (exemples comparatifs 6 et 7)

- pour une masse molaire faible, aucune gélification n'est observée si le taux de "%GT/Σ motifs" est insuffisant (exemple comparatif 4)

35 - pour une masse molaire faible, la gélification est favorisée par un taux plus élevé de "%GT/Σ motifs" (exemples 1, 3 et 5) ; pour un oligomère de type donné, le "%GT/Σ motifs" doit être d'autant plus élevé que la masse molaire dudit oligomère est plus élevée (exemple 2).

Tableau 1/1

exemple	1	2	3	4	5	6	7
% molaire des motifs diacides							
Tp	82	82	82	68	68	88,4	88,4
Ip	3	3	3	17	17	0	0
Slp	15	15	15	15	15	11,6	11,6
%GT/ $\Sigma$ motifs	46,5	43,7	54	29	39	47	59,7
% molaire des motifs diols							
G	56,8	53	66	43,65	57,6	52,8	67,6
2G	30,7	32	26,5	37,3	31,3	34,2	26,4
3G	10	12	6,5	15,1	9,2	10,7	5,2
4G	2,5	3	1	3,95	1,9	2,3	0,8
Mw	8 000	14 000	6 500	8 500	7 800	50 000	50 000
état de la solution aqueuse à 10% au temps t = 0 au temps t = 2 jours	gel gel	liquide liquide/ gel *	gel gel	liquide liquide	liquide liquide/ gel *	liquide liquide	liquide liquide
état de la solution aqueuse à 20% au temps t = 0 au temps t = 2 jours	gel gel	liquide gel	gel gel	liquide liquide	liquide gel	liquide liquide	liquide liquide

\* intermédiaire entre un liquide et un gel

## REVENDEICATIONS

- 1) Procédé de gélification des milieux aqueux par introduction dans lesdits milieux d'une quantité efficace d'au moins un oligomère copolyester hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant essentiellement des motifs dicarboxylates de formule (I)



formule dans laquelle

- A représente un groupement bivalent hydrocarboné aromatique ou aliphatique,
  - X représente un groupement bivalent alkylène, cycloalkylène ou polyoxyalkylène,
- au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs semblables dont l'homopolymère correspondant est cristallin,
- au moins 7% en mole, de préférence au moins 10% en mole, tout particulièrement de 10% à 25% en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs dans lesquels le groupement A est porteur de fonction(s) hydrophile(s),
- la masse moléculaire en poids desdits oligomères copolyesters étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000, tout particulièrement de 5 000 à 10 000.

- 2) Procédé selon la revendication 1) caractérisé en ce que les groupements A sont choisis parmi les groupements mono- ou poly-arylènes en  $C_6 - C_{14}$ , les groupements alkylènes en  $C_1 - C_9$ , non porteurs de fonction hydrophile, les groupements mono- ou poly-arylènes en  $C_6 - C_{14}$ , ou alkylènes en  $C_1 - C_9$ , porteurs de fonction(s) hydrophile(s), de préférence anioniques.

- 3) Procédé selon la revendication 2), caractérisé en ce que les groupements A sont choisis parmi les groupements 1,4-phénylène, 1,3-phénylène, 1,6-naphtalène, 1,6-cyclohexylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène, sulfo1,4-phénylène, sulfo1,3-phénylène, sulfo1,2-phénylène, sulfonaphtalènes, sulfobiphénylènes, sulfoéthylène.

- 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisé en ce que les groupements X sont des groupements alkylènes en  $C_2 - C_{10}$ , ou polyoxyalkylènes de formule  $(-Y-O)_yY-$ , Y représentant un groupement alkylène en  $C_2 - C_4$ , y allant de 1 à 5.

- 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisé en ce que les extrémités de chaînes desdits oligomères copolyesters sont semblables ou différentes et choisies parmi les groupements de formules





lesdits groupements (II<sub>1</sub>) étant éventuellement au moins partiellement sulfatés ou phosphatés,



formules dans lesquelles

. A, X et n ont la définition donnée ci-dessus,

10 . Z représente un groupement alkyle ou aryle, portant éventuellement une fonction anionique, sulfonate de préférence, et tout particulièrement un groupement sulfobenzoyle  $MO_3SC_6H_4C(O)-$  où M est un métal alcalin

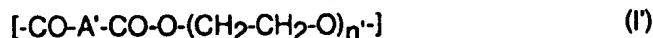
. Z' représente un groupement polyalkoxysulfonate de formule  $(MO_3S)(CH_2)_q(O-CH_2-CH_2)(OR)_r-$ , où M est un métal alcalin, m est égal à 0 ou 1, R est un groupement éthylène ou propylène, r va de 0 à 2

15 . X' représente un groupement alkylène en  $C_2-C_8$ , Z'' représente un groupement alkyle ou aryle en  $C_1-C_{30}$  et p va de 2 à 6.

6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisé en ce que lesdits oligomères copolyesters hydrosolubles ou hydrodispersables présentent des motifs répétitifs dicarboxylates de formule (I),

20 au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs semblables dont le groupement A représente un groupement 1,4-phénylène, 1,3-phénylène, 1,6-naphtalène, 1,6-cyclohexylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène  
25 et le groupement X représente un groupement alkylène en  $C_2-C_{10}$ , de préférence éthylène, tétraméthylène, hexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène, ou éthylèneoxyéthylène, et dont l'homopolymère correspondant est cristallin.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 4) et 6), caractérisé en ce que lesdits oligomères copolyesters hydrosolubles ou hydrodispersables comprennent essentiellement des motifs dicarboxylates de formule (I')

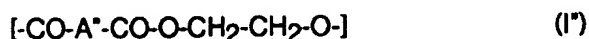


formule dans laquelle

35 - A' représente un groupement 1,4-phénylène, 1,3-phénylène, 1,6-naphtalène, 1,6-cyclohexylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène, sulfo1,3-phénylène

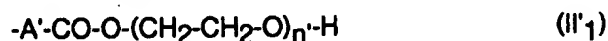
- n' va de 1 à 4,

au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I') étant des motifs semblables de formule

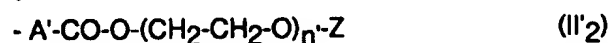


- 5 où A\* représente un groupement 1,4-phénylène, 1,3-phénylène, 1,6-naphtalène, 1,6-cyclohexylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène, au moins 7% en mole, de préférence au moins 10% en mole, tout particulièrement de 10% à 25% en mole desdits motifs de formule (I') étant des motifs dans lesquels le groupement A' est un groupement sulfo 1,3 phénylène,
- 10 la masse moléculaire en poids desdits oligomères copolyesters étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000, tout particulièrement de 5 000 à 10 000.

- 8) Procédé selon la revendication 7) caractérisé en ce que les extrémités de chaîne desdits oligomères sont semblables ou différentes et représentées par les groupements de formules



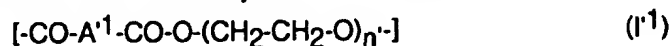
lesdits groupements (II'\_1) étant éventuellement au moins partiellement sulfatés ou phosphatés,



formules dans lesquelles

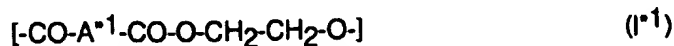
- . A', X et n' ont la définition donnée ci-dessus,
- . Z représente un groupement alkyle ou aryle, portant éventuellement une fonction anionique, sulfonate de préférence, et tout particulièrement sulfobenzoylé
- 25  $MO_3SC_6H_4C(O)-$  où M est un métal alcalin
- . Z' représente un groupement polyalkoxysulfonate de formule  $(MO_3S)(CH_2)_q(O-CH_2-CH_2)(OR)_r-$ , où M est un métal alcalin, m est égal à 0 ou 1, R est un groupement éthylène ou propylène, r va de 0 à 2
- 30 . X' représente un groupement alkylène en  $C_2-C_8$ , Z'' représente un groupement alkyle ou aryle en  $C_1-C_{30}$  et p va de 2 à 6.

- 9) Procédé selon la revendication 7) caractérisé en ce que les oligomères copolyesters téréphtaliques hydrosolubles ou hydrodispersables comprennent essentiellement des motifs dicarboxylates de formule (I''')



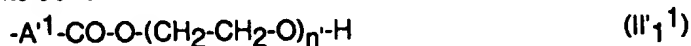
formule dans laquelle

- A<sup>1</sup> représente un groupement 1,4 phénylène, sulfo1,3 phénylène et éventuellement 1,3 phénylène
- n' va de 1 à 4 ;
- au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de
- 5 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I<sup>1</sup>) étant des motifs semblables de formule



- où A<sup>1</sup> représente un groupement 1,4 phénylène ;
- au moins 7% en mole, de préférence au moins 10% en mole, tout particulièrement de
- 10 10% à 25% en mole desdits motifs de formule (I<sup>1</sup>) étant des motifs dans lesquels le groupement A<sup>1</sup> est un groupement sulfo1,3 phénylène ;
- éventuellement jusqu'à 20% molaire, de préférence jusqu'à 5% molaire desdits motifs de formule (I<sup>1</sup>) étant des motifs dans lesquels le groupement A<sup>1</sup> est un groupement 1,3 phénylène,
- 15 la masse moléculaire en poids desdits oligomères copolyesters étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000, tout particulièrement de 5 000 à 10 000.

- 10) Procédé selon la revendication 9) caractérisé en ce que les extrémités de chaîne desdits oligomères sont semblables ou différentes et représentées par les
- 20 groupements de formules



lesdits groupements (II<sub>1</sub><sup>1</sup>) étant éventuellement au moins partiellement sulfatés ou phosphatés,

- 25 - A<sup>1</sup>-CO-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-Z (II<sub>2</sub><sup>1</sup>)
- A<sup>1</sup>-CO-O-Z' (II<sub>3</sub><sup>1</sup>)
- A<sup>1</sup>-CO-O-(X'-O)<sub>p</sub>-Z'' (II<sub>4</sub><sup>1</sup>)

formules dans lesquelles

- . A<sup>1</sup>, X et n' ont la définition donnée ci-dessus,
- . Z représente un groupement alkyle ou aryle, portant éventuellement une fonction
- 30 anionique, sulfonate de préférence, tout particulièrement sulfobenzoyle MO<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)- où M est un métal alcalin
- . Z' représente un groupement polyalkoxysulfonate de formule (MO<sub>3</sub>S)(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)(OR)<sub>r</sub> - , où M est un métal alcalin, m est égal à 0 ou 1, R est un groupement éthylène ou propylène, r va de 0 à 2
- 35 . X' représente un groupement alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> , Z'' représente un groupement alkyle ou aryle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> et p va de 2 à 6.

11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisé en ce que lesdits milieux aqueux sont constitués par de l'eau, des mélanges eau/solvant(s) compatible(s) avec l'eau, les émulsions simples ou multiples "eau dans huile" ou "huile dans eau" présentes ou non au sein d'une composition phytosanitaire, pharmaceutique ou cosmétique.

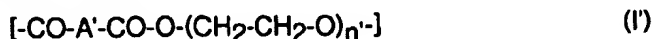
12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 11), caractérisé en ce que la quantité d'oligomère copolyester mise en oeuvre est telle qu'elle représente au moins 2% environ, de préférence au moins 5 % environ, particulièrement de l'ordre de 8 % à 40 % en poids, et tout particulièrement de 10 à 30% en poids du poids de milieu aqueux gélifié.

13) Utilisation comme agents gélifiants des milieux aqueux, des oligomères copolyesters hydrosolubles ou hydrodispersables mis en oeuvre selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 10).

14) Utilisation selon la revendication 13), caractérisée en ce que lesdits milieux aqueux sont constitués par de l'eau, des mélanges eau/solvant(s) compatible(s) avec l'eau, les émulsions simples ou multiples "eau dans huile" ou "huile dans eau" présentes ou non au sein d'une composition phytosanitaire, pharmaceutique ou cosmétique.

15) Utilisation selon la revendication 12) à 13), caractérisée en ce que la quantité d'oligomère copolyester est telle qu'elle représente au moins 2% environ, de préférence au moins 5 % environ, particulièrement de l'ordre de 8 % à 40 % en poids, et tout particulièrement de 10 à 30% en poids du poids de milieu aqueux gélifié.

16) Oligomères copolyesters comprenant essentiellement des motifs dicarboxylates de formule (I')

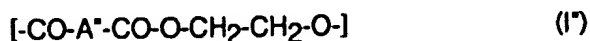


30 formule dans laquelle

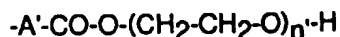
- A' représente un groupement 1,4-phénylène, 1,3-phénylène, 1,6-naphtalène, 1,6-cyclohexylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène, sulfo1,3-phénylène

- n' va de 1 à 4,

35 au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I') étant des motifs semblables de formule



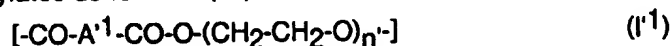
- où A' représente un groupement 1,4-phénylène, 1,3-phénylène, 1,6-naphtalène, 1,6-cyclohexylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène, au moins 7% en mole, de préférence au moins 10% en mole, tout particulièrement de 10% à 25% en mole desdits motifs de formule (I') étant des motifs dans lesquels le
- 5 groupement A' est un groupement sulfo1,3 phénylène ;  
les extrémités de chaînes desdits oligomères copolyesters étant semblables ou différentes et représentées par les groupements terminaux de formule



éventuellement au moins partiellement sulfatés ou phosphatés,

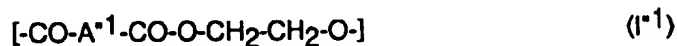
- 10 formule dans laquelle A' a la définition donnée ci-dessus, n' va de 1 à 4 ;  
la masse moléculaire en poids desdits oligomères copolyesters étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000, tout particulièrement de 5 000 à 10 000.

- 17) Oligomères copolyesters téréphtaliques comprenant essentiellement des motifs dicarboxylates de formule (I<sup>1</sup>)



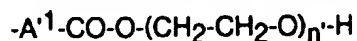
formule dans laquelle

- A<sup>1</sup> représente un groupement 1,4 phénylène, sulfo1,3 phénylène et éventuellement 1,3 phénylène
- 20 - et n' va de 1 à 4 ;  
au moins 35% en mole, de préférence au moins 40% en mole, tout particulièrement de 40% à 70% en mole desdits motifs de formule (I<sup>1</sup>) étant des motifs semblables de formule



- 25 où A<sup>1</sup> représente un groupement 1,4 phénylène ;  
au moins 7% en mole, de préférence au moins 10% en mole, tout particulièrement de 10% à 25% en mole desdits motifs de formule (I<sup>1</sup>) étant des motifs dans lesquels le groupement A<sup>1</sup> est un groupement sulfo1,3 phénylène ;  
éventuellement jusqu'à 20% molaire, de préférence jusqu'à 5% molaire desdits motifs de formule (I<sup>1</sup>) étant des motifs dans lesquels le groupement A<sup>1</sup> est un groupement 1,3 phénylène ;

- 30 les extrémités de chaînes desdits oligomères copolyesters étant semblables ou différentes et représentées par les groupements terminaux de formule



- 35 éventuellement au moins partiellement sulfatés ou phosphatés,  
formule dans laquelle A<sup>1</sup> a la définition donnée ci-dessus, n' va de 1 à 4 ;  
la masse moléculaire en poids desdits oligomères copolyesters étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000, tout particulièrement de 5 000 à 10 000.

**REPUBLIQUE FRANÇAISE**

**INSTITUT NATIONAL**

**de la**

**PROPRIETE INDUSTRIELLE**

# RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**N° d'enregistrement  
national**

FA 540557  
FR 9703068

<b>DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 4 300 580 A (O'NEILL ET AL.) * revendications 1-3 * ---	1-17
A	WO 96 03964 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) * revendications 1-13 * ---	1-17
A	US 5 369 210 A (GEORGE ET AL.) * revendications 1-12 * -----	16,17
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)  <b>C08G</b> <b>A61K</b>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
<b>25 novembre 1997</b>		<b>Decocker, L</b>
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général</p> <p>O : divulgation non-écrite</p> <p>P : document intercalaire</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>.....</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> </div> </div>		